

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-327675 (P2000-327675A)

(43) 【公開日】 平成 12 年 11 月 28 日 (2000. 11. 28)

(54) 【発明の名称】 クロメン化合物

(51) 【国際特許分類第 7 版】

C07D311/94

405/04

405/10

407/04

C09K 9/02

【F I】

C07D311/94

405/04

405/10

407/04

C09K 9/02 B

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 3

【出願形態】 O L

【全頁数】 14

(21) 【出願番号】 特願平 11-144073

(22) 【出願日】 平成 11 年 5 月 24 日 (1999. 5. 24)

(71) 【出願人】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 327675(P2000 - 327675A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 November 28 day (2000.11.28)

(54) [Title of Invention] CHROMENE COMPOUND

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

C07D 31 1/94

405/04

405/10

407/04

C09K 9/02

[FI]

C07D 31 1/94

405/04

405/10

407/04

C09K 9/02 B

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 3

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 14

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 144073

(22) [Application Date] 1999 May 24 day (1999.5.24)

(71) [Applicant]

1, 2, 3, 5 - 15

103  
16 - 2,1

【識別番号】 000003182

【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号

(72) 【発明者】

【氏名】 百田 潤二

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

(72) 【発明者】

【氏名】 小室 靖子

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

【テーマコード（参考）】 4C0624C063

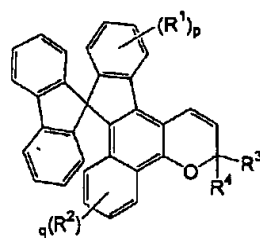
【ファーム（参考）】 4C062 HH66 4C063 AA01 BB01 BB0

(57) 【要約】

【課題】 退色速度が速く且つ劣化時の着色が少ない良好なフォトクロミック性の耐久性を有するフォトクロミック化合物。

【解決手段】 下記一般式（１）で示され新規なクロメン化合物。

【化１】



(1)

上記式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、水素原子、アルキル基、アリール基等であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は互いに異なってもよい、アリール基、ヘテロアリール基等である。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 下記一般式（１）

[Applicant Code] 000003182

[Name] TOKUYAMA CORPORATION (DB 69-057-1716)

[Address] Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho 1-1

(72) [Inventor]

[Name] Momota Junji

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho 1-1 Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716)

(72) [Inventor]

[Name] Small chamber Yasuko

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho 1-1 Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716)

[Theme Code (Reference)] 4C0624C063

(57) [Abstract]

[Problem] Fading rate to be quick and photochromic compound which possesses durability of the photochromicity which is satisfactory coloration when deteriorating is little.

[Means of Solution] It is shown with below-mentioned General Formula (1), novel chromene compound.

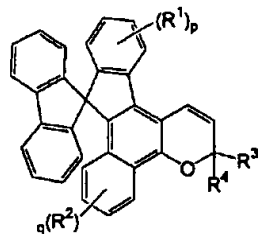
[Chemical Formula 1]

In above Formula, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, is hydrogen atom, alkyl group and aryl group etc, the R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> may differ mutually, it is a aryl group and a heteroaryl group etc.

[Claim(s)]

[Claim 1] Below-mentioned General Formula (1)

## 【化 1】



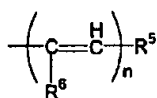
(1)

(式中、置換基  $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、 $p$ 、 $q$  はそれぞれ置換基  $R^1$ 、 $R^2$  の個数を表す 0～3 の整数であり、置換基  $R^3$  および  $R^4$  は、互いに異なってもよい、下記式 (2)

## [Chemical Formula 1]

Inside of { Formula, substituent  $R^1$ , As for  $R^2$  hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, It possesses and aralkoxy group, amino group, substituted amino group, cyano group, the substituted or unsubstituted aryl group, halogen atom, aralkyl group and nitrogen atom as heteroatom it is a condensed heterocyclic group which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in substituted or unsubstituted heterocyclic group or said heterocyclic group which have connected with said nitrogen atom and indene ring,  $p$  and  $q$  the respective substituent  $R^1$ , are integer of 0 to 3 which displays number of  $R^2$ , substituent  $R^3$  and  $R^4$  may differ mutually, below-mentioned Formula (2)

## 【化 2】



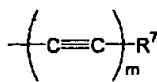
(2)

(式中、 $R^5$  は置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 $R^6$  は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子であり、 $n$  は 1～3 の整数である。) で示される基、下記式 (3)

## [Chemical Formula 2]

Are shown with (In Formula,  $R^5$  is substituted or unsubstituted aryl group or substituted or unsubstituted heteroaryl group,  $R^6$  is the hydrogen atom and alkyl group or halogen atom,  $n$  is integer of 1 to 3. ) group and below-mentioned Formula (3) which

## 【化 3】



(3)

(式中、 $R^7$  は置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 $m$  は 1～3 の整数である。) で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、アルキル基、または  $R^3$ 、 $R^4$  が一緒になって形成される脂肪族炭化水素環基もしくは芳香族炭化水素環基である。) で示されるクロメン化合物。

## [Chemical Formula 3]

Group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted heteroaryl group, alkyl group or  $R^3$  and  $R^4$  which are shown with (In Formula,  $R^7$  is substituted or unsubstituted aryl group or substituted or unsubstituted heteroaryl group,  $m$  is the integer of 1 to 3. ) becoming simultaneous, it is a aliphatic hydrocarbon ring basis or aromatic hydrocarbon ring group which are formed. } With chromene compound which is shown.

【請求項2】 請求項1記載のクロメン化合物からなる  
フォトクロミック材。

【請求項3】 請求項1記載のクロメン化合物を含有し  
てなるフォトクロミック光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽光もしくは水銀灯の光のような紫外線を含む光の照射で着色した形態に変化し、その変化が可逆的で優れた退色速度を示し、さらに劣化時の着色が少なくフォトクロミック性の耐久性が優れた新規なクロメン化合物に関する。

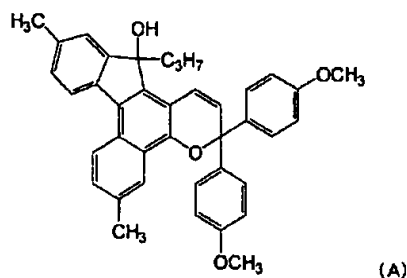
【0002】

【従来技術】フォトクロミズムとは、ここ数年来注目されてきた現象であって、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所に置くと元の色に戻る可逆作用のことである。この性質を有する化合物はフォトクロミック化合物と呼ばれ、従来から色々な化合物が合成されてきたが、その構造には特別な共通性は認められない。

【0003】PCT特許出願公開明細書WO96/14596号明細書には、下記式(A)で示されるクロメン化合物が開示されている。

【0004】

【化4】



[Claim 2] Photochromicity material which consists of chromene compound which is stated in the Claim 1.

[Claim 3] Containing chromene compound which is stated in Claim 1, photochromicity optical material which becomes.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention changes in form which is colored with lighting of the light which includes ultraviolet light like light of sunlight or mercury lamp, the change is reversible and it shows fading rate which is superior, furthermore it regards novel chromene compound where coloration when deteriorating is superior durability of photochromicity little.

[0002]

[Prior Art] When here several years it comes with photochromism and, being a phenomenon which is observed, it irradiates light which includes ultraviolet light like light of sunlight or mercury lamp in a certain compound, when color changes rapidly, stops lighting of light and places in dark place it is there reversible action which returns to original color. compound which possesses this property was called photochromic compound, from the various compound was synthesized until recently, but as for special commonality it is not recognized in construction.

[0003] Chromene compound which is shown with below-mentioned Formula (A) is disclosed in PCT patent application unexamined publication specification WO 96/14596 specification.

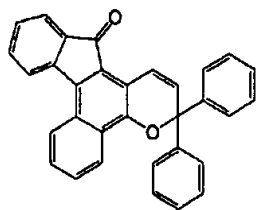
[0004]

[Chemical Formula 4]

【0005】しかし、このクロメン化合物は、退色速度が遅くさらに劣化したときの着色が大きく、繰り返しの耐久性も今ひとつ満足のいくものではなかった。PCT特許出願公開明細 WO 97/48762 号明細書には、下記式 (B) で示される化合物が開示されている。

【0006】

【化5】



(B)

【0007】しかし、このクロメン化合物は、退色速度が遅く、実用性に欠けるものであった。

【0008】

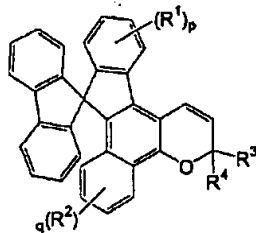
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、上記した従来の化合物に比べフォトクロミック特性をさらに向上させ、退色速度が速く且つ劣化時の着色の少なくフォトクロミック性の耐久性に優れたクロメン化合物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、前期目的を達成するために提案されたもので、新規なクロメン化合物の退色速度が速く、且つ劣化時の着色が少なくフォトクロミック性の耐久性に優れるという本発明者らによって得られた知見に基づいて完成されたものである。すなわち、本発明は、下記一般式 (1)

【0010】

【化6】



(1)

[0005] But, as for this chromene compound, when fading rate to be slow furthermore deteriorating, coloration was large, either repeated durability now one was not something which it is satisfied. compound which is shown with below-mentioned Formula (B) is disclosed in PCT patent application unexamined publication Specification WO 97/48762 specification.

[0006]

[Chemical Formula 5]

[0007] But, it was something where as for this chromene compound, fading rate is slow, is lacking in practicality.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention] Then, as for object of this invention, photochromicity characteristic furthermore improving the in comparison with conventional compound which was inscribed, fading rate to be quick and is to offer chromene compound which is superior less of coloration when deteriorating in durability of photochromicity.

[0009]

[Means to Solve the Problems] As for this invention, being something which is proposed in order to achieve prephase object, fading rate of novel chromene compound is quick, it is something which is completed coloration at time of and deterioration is superior little in durability of photochromicity, on the basis of knowledge which is acquired with these inventors that. As for namely, this invention, below-mentioned General Formula (1)

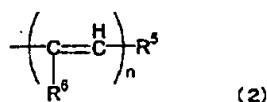
[0010]

[Chemical Formula 6]

【0011】（式中、置換基 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、 $p$ 、 $q$ はそれぞれ置換基 $R^1$ 、 $R^2$ の個数を表す0～3の整数であり、 $R^3$ および $R^4$ は、互いに異なってもよい、下記式（2）

【0012】

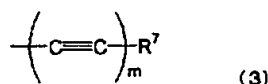
【化7】



【0013】（式中、 $R^5$ は置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 $R^6$ は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子であり、 $n$ は1～3の整数である。）で示される基、下記式（3）

【0014】

【化8】



【0015】（式中、 $R^7$ は置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 $m$ は1～3の整数である。）で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、アルキル基、または $R^3$ 、 $R^4$ が一緒になって形成される脂肪族炭化水素環基もしくは芳香族炭化水素環基である。）で示されるクロメン化合物である。

【0016】他の発明は、上記一般式（1）で示されるクロメン化合物よりなるフォトクロミック材である。更に他の発明は、上記一般式（1）で示されるクロメン化

[0011] Inside of { Formula, substituent  $R^1$ , As for  $R^2$  hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, It possesses and aralkoxy group, amino group, substituted amino group, cyano group, the substituted or unsubstituted aryl group, halogen atom, aralkyl group and nitrogen atom as heteroatom it is a condensed heterocyclic group which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in substituted or unsubstituted heterocyclic group or said heterocyclic group which have connected with said nitrogen atom and indene ring,  $p$  and  $q$  the respective substituent  $R^1$ , are integer of 0 to 3 which displays number of  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  may differ mutually, below-mentioned Formula (2)

[0012]

[Chemical Formula 7]

[0013] Are shown with (In Formula,  $R^5$  is substituted or unsubstituted aryl group or substituted or unsubstituted heteroaryl group,  $R^6$  is the hydrogen atom and alkyl group or halogen atom,  $n$  is integer of 1 to 3. ) group and below-mentioned Formula (3) which

[0014]

[Chemical Formula 8]

[0015] Group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted heteroaryl group, alkyl group or  $R^3$  and  $R^4$  which are shown with (In Formula,  $R^7$  is substituted or unsubstituted aryl group or substituted or unsubstituted heteroaryl group,  $m$  is the integer of 1 to 3. ) becoming simultaneous, it is a aliphatic hydrocarbon ring basis or aromatic hydrocarbon ring group which are formed. } With it is a chromene compound which is shown.

[0016] Other invention is photochromicity material which consists of chromene compound which is shown with above-mentioned General Formula (1). Furthermore other invention

合物を含有してなるフォトクロミック光学材料である。

[0017]

【発明の実施の形態】上記一般式(1)において、置換基 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基である。

【0018】アルキル基としては、特に制限はされないが、一般的には炭素数1～4のアルキル基が好ましい。好適なアルキル基を例示すると、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

【0019】アルコキシ基は特に制限されないが、一般的には炭素数1～5のアルコキシ基が好ましい。好適なアルコキシ基を具体的に例示すると、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等を挙げることができる。

【0020】アラルコキシ基としては、特に制限はされないが、炭素数6～10のアラルコキシ基が好ましい。好適なアラルコキシ基を具体的に例示すると、フェノキシ基、ナフトキシ基等を挙げることができる。

【0021】置換アミノ基としては、特に制限はされないが、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基またはジアリールアミノ基が好ましい。好適な置換アミノ基を具体的に例示すると、メチルアミノ基、エチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、等を挙げることができる。

【0022】アリール基は特に制限されないが、一般的には炭素数6～10のアリール基が好ましい。好適なアリール基を例示すると、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。またアリール基の置換基としては、 $R^1$ 、 $R^2$ と同様のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基等を挙げることができる。

containing chromene compound which is shown with the above-mentioned General Formula (1), is photochromic optical material which becomes.

[0017]

[Embodiment of Invention] In above-mentioned General Formula (1), substituent  $R^1$  and  $R^2$  have and the hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, aralkoxy group, amino group, substituted amino group, the cyano group, substituted or unsubstituted aryl group, halogen atom, aralkyl group and nitrogen atom as heteroatom it is a condensed heterocyclic group which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in substituted or unsubstituted heterocyclic group or said heterocyclic group which have connected with said nitrogen atom and indene ring.

[0018] As alkyl group, especially restriction is not done. carbon number 1 to 4 alkyl group is desirable generally. When preferred alkyl group is illustrated, methyl group, ethyl group, *n*-propyl group, the isopropyl group, *n*-butyl group, *sec*-butyl group and *t*-butyl group etc can be listed.

[0019] Alkoxy group especially is not restricted. carbon number 1 to 5 alkoxy group is desirable generally. When preferred alkoxy group is illustrated concretely, methoxy group, ethoxy group, then -propoxy group, isopropoxy group, *n*-butoxy group, *sec*-butoxy group and *t*-butoxy group etc can be listed.

[0020] As aralkoxy group, especially restriction is not done. carbon number 6 to 10 aralkoxy group is desirable. When preferred aralkoxy group is illustrated concretely, phenoxy group and naphthoxy group etc can be listed.

[0021] As substituted amino group, especially restriction is not done. alkyl amino group, dialkyl amino group, aryl amino group or diaryl amino group are desirable. When preferred substituted amino group is illustrated concretely, methylamino group, ethylamino group, the phenylamino group, dimethylamino group, diethyl amino group and diphenylamino group, such as it is listed.

[0022] Aryl group especially is not restricted. carbon number 6 to 10 aryl group is desirable generally. When preferred aryl group is illustrated, phenyl group and naphthyl group etc can be listed. In addition it possesses alkyl group, alkoxy group, aryl group, substituted amino group and nitrogen atom which are similar to  $R^1$  and  $R^2$  as the substituent of aryl group, it can list said nitrogen atom and as heteroatom and the condensed heterocyclic group etc which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in substituted or unsubstituted heterocyclic group or said heterocyclic group which has

【0023】ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を挙げることができる。

【0024】アラルキル基は特に制限されないが、一般的には炭素数7～11のアラルキル基が好ましい。好適なアラルキル基を例示すると、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等を挙げることができる。

【0025】窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基としては、特に制限されないが、該複素環基を構成する炭素原子の数は一般的には2～10、好ましくは2～6である。環内にはインデン環と結合している窒素原子の他に更にヘテロ原子が存在していてもよく、該ヘテロ原子は特に限定されないが、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が好適である。好適な当該複素環基又は縮合複素環基を具体的に例示すると、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジニル基、ピペラジノ基、N-メチルピペラジノ基、インドリニル基等を挙げることができる。

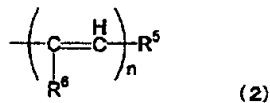
【0026】置換基 $R^1$ 、 $R^2$ が環と結合する位置は、各環内の結合可能な位置であれば特に制限されない。

【0027】 $p$ 、 $q$ はそれぞれ置換基 $R^1$ 、 $R^2$ の個数を表し0～3の整数であるが、2以下が好適である。 $p$ 、 $q$ が各々2以上であるときは各基は互いに異なっても良い。

【0028】上記一般式(1)中の、 $R^3$ 、 $R^4$ は、互いに異なってもよい、下記式(2)

【0029】

【化9】



【0030】(式中、 $R^5$ は置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 $R^6$ は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子であり、 $n$ は1～3の整数である。)で示される基、下記式(3)

【0031】

connected with aryl group.

[0023] Fluorine atom, chlorine atom and bromine atom or iodine atom can be listed as halogen atom.

[0024] Aralkyl group especially is not restricted. carbon number 7 to 11 aralkyl group is desirable generally. When preferred aralkyl group is illustrated, benzyl group, phenylethyl group, phenylpropyl group and the phenyl butyl group etc can be listed.

[0025]

[0026] Position where substituent  $R^1$  and  $R^2$  connect with ring is not restricted, if it is in bondable position of each endocyclic, especially.

[0027]  $p$  and  $q$  respective substituent  $R^1$ , display number of the  $R^2$  and it is a integer of 0 to 3, but 2 or less is ideal. When  $p$  and  $q$  are each 2 or more, each basis is good differing mutually.

[0028]  $R^3$  and  $R^4$  in above-mentioned General Formula (1) may differ mutually, the below-mentioned Formula (2)

[0029]

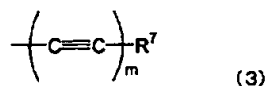
[Chemical Formula 9]

[0030] Are shown with (In Formula,  $R^5$  is substituted or unsubstituted aryl group or substituted or unsubstituted heteroaryl group,  $R^6$  is the hydrogen atom and alkyl group or halogen atom,  $n$  is integer of 1 to 3.) group and below-mentioned Formula (3) which

[0031]



【化10】



【0032】（式中、 $\text{R}^7$ は置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 $m$ は1～3の整数である。）で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、アルキル基、または $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ が一緒になって形成される脂肪族炭化水素環基もしくは芳香族炭化水素環基である。

【0033】上記式（2）中の $\text{R}^5$ は、置換または非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基である。

【0034】アリール基としては特に限定されないが、炭素数6～10のアリール基が好ましい。具体的に例示すると、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0035】アリール基の置換基としては、前出の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ として説明した基と同義の基が適用される。好ましくは、置換アミノ基、アルコキシ基、アルキル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を挙げることができる。

【0036】置換基が結合する位置は特に限定されず、置換基の総数も特に限定されないが、アリール基がフェニル基である場合は3位または4位、ナフチル基であれば、4位または6位が好ましい。

【0037】ヘテロアリール基としては特に限定されないが、炭素数4～12のヘテロアリール基が好ましい。具体的に例示すると、チエニル基、フリル基、ピロリニル基、ピリジル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾピロリニル基等を挙げることができる。

【0038】ヘテロアリール基の置換基としては、上述の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ として説明したのと同義の基が適用される。好ましくは、置換アミノ基、アルコキシ基、アルキル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を挙げることができる。置換基が結合する位置は特に限定されず、置換基の総数

[Chemical Formula 10]

[0032] Group, substituted or unsubstituted aryl group, substituted or unsubstituted heteroaryl group, alkyl group or  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  which are shown with (In Formula,  $\text{R}^7$  is substituted or unsubstituted aryl group or substituted or unsubstituted heteroaryl group,  $m$  is the integer of 1 to 3.) becoming simultaneous, it is an aliphatic hydrocarbon ring basis or aromatic hydrocarbon ring group which are formed.

[0033]  $\text{R}^5$  in above Formula (2) is aryl group or substituted or unsubstituted heteroaryl group of substituted or unsubstituted.

[0034] As aryl group especially it is not limited. carbon number 6 to 10 aryl group is desirable. When it illustrates concretely, phenyl group and naphthyl group etc can be listed.

[0035] As substituent of aryl group, basis and synonymous basis which you explain Maede  $\text{R}^1$ , as  $\text{R}^2$  are applied. It possesses preferably, substituted amino group, alkoxy group, alkyl group and nitrogen atom as heteroatom and it can list condensed heterocyclic group which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in the substituted or unsubstituted heterocyclic group or said heterocyclic group which have connected with said nitrogen atom and the aryl group.

[0036] Position where substituent connects especially is not limited, either total number of substituent especially is not limited. When aryl group is phenyl group, if it is a 3 position or a 4 position and a naphthyl group, the 4 position or 6 position is desirable.

[0037] As heteroaryl group especially it is not limited. carbon number 4 to 12 heteroaryl group is desirable. When it illustrates concretely, thienyl group, furyl group, pyrrolinyl group, the pyridyl group, benzo thienyl group, benzofuranyl group and benzo pyrrolinyl group etc can be listed.

[0038] As substituent of heteroaryl group, that you explained above-mentioned  $\text{R}^1$ , as  $\text{R}^2$  synonymous basis is applied. It possesses preferably, substituted amino group, alkoxy group, alkyl group and nitrogen atom as heteroatom and it can list condensed heterocyclic group which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in the substituted or unsubstituted heterocyclic group or said heterocyclic group which have connected with said nitrogen atom and

も特に限定されない。

【0039】上記式(2)中のR<sup>6</sup>は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子である。好適なアルキル基を具体的に例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。ハロゲン原子を具体的に例示すると、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を挙げることができる。

【0040】上記式(2)中のnは繰り返し単位を示し、1～3の整数である。原料入手の観点から、nが1であることが好ましい。

【0041】上記式(2)の好適な基を具体的に例示すると、フェニル-エチレン基、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチレン基、(4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル)-エチレン基、(4-モルホリノフェニル)-エチレン基、(4-ピペリジノフェニル)-エチレン基、(4-ユーロリジノフェニル)-エチレン基、(4-メトキシフェニル)-エチレン基、(4-メチルフェニル)-エチレン基、(2-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチレン基、(2-メトキシフェニル)-エチレン基、フェニル-1-メチルエチレン基、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-1-メチルエチレン基、(4-メトキシフェニル)-1-メチルエチレン基、フェニル-1-フルオロエチレン基、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-1-フルオロエチレン基、2-チエニル-エチレン基、2-フリル-エチレン基、2-(N-メチル)ピロリル-エチレン基、2-ベンゾチエニル-エチレン基、2-ベンゾフラニル-エチレン基、2-(N-メチル)インドリル-エチレン基等を挙げることができる。

【0042】上記式(3)中のR<sup>7</sup>は、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基である。ここで、置換もしくは非置換のアリール基及び置換もしくは非置換のヘテロアリール基は、前述のR<sup>5</sup>として説明した基と同義の基である。

【0043】上記式(3)中のmは繰り返し単位を示し、mは1～3の整数で、原料入手の容易さの観点からmは1が好適である。

【0044】上記式(3)の好適な基を具体的に例示すると、フェニル-エチニル基、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-モルホリノフェニル)-エチニル基、(4-ピペリジノフェニル)-エチニル基、(4-ユーロリジノフェニル)-エチニル基、(4-メトキシフェニル)-エチニル基

theheteroaryl group. Position where substituent connects especially is not limited, either total number of substituent especially is not limited.

[0039] R<sup>6</sup> in above Formula (2) is hydrogen atom and alkyl group or halogen atom. When preferred alkyl group is illustrated concretely, you can list methyl group, the ethyl group and propyl group etc. When halogen atom is illustrated concretely, fluorine atom, chlorine atom and the bromine atom or iodine atom can be listed.

[0040] N in above Formula (2) shows repeat unit, it is a integer of 1 to 3. From viewpoint of starting material acquisition, it is desirable for n to be the 1.

[0041] Preferred basis of above Formula (2) is illustrated concretely when, phenyl-ethynyl group, (4-(N,N-diethylamino) phenyl)-ethynyl group, (4-(N,N-diethylamino) phenyl)-ethynyl group, (4-morpholino phenyl)-ethynyl group, (4-piperidino phenyl)-ethynyl group, (4-European jp9 di no phenyl)-ethynyl group, (4-methoxyphenyl)-ethynyl group, (4-methylphenyl)-ethynyl group, (2-(N,N-diethylamino) phenyl)-ethynyl group, (2-methoxyphenyl)-ethynyl group, phenyl-1-methyl ethynyl group, (4-(N,N-diethylamino) phenyl)-1-methyl ethynyl group, (4-methoxyphenyl)-1-methyl ethynyl group, phenyl-1-fluoro ethynyl group, (4-(N,N-diethylamino) phenyl)-1-fluoro ethynyl group, 2-thienyl-ethynyl group, 2-furyl-ethynyl group, 2-(N-methyl) pyrrolinyl-ethynyl group, 2-benzo thienyl-ethynyl group, 2-benzofuranyl-ethynyl group and 2-(N-methyl) indolyl-ethynyl group etc can be listed.

[0042] R<sup>7</sup> in above Formula (3) is substituted or unsubstituted aryl group or substituted or unsubstituted heteroaryl group. Here, substituted or unsubstituted aryl group and substituted or unsubstituted heteroaryl group are basis and synonymous basis which you explain as aforementioned R<sup>5</sup>.

[0043] M in above Formula (3) shows repeat unit, as for m with the integer of 1 to 3, as for m 1 is ideal from viewpoint of ease of obtaining raw materials.

[0044] When preferred basis of above Formula (3) is illustrated concretely, phenyl-ethynyl group, (4-(N,N-diethylamino) phenyl)-ethynyl group, (4-(N,N-diethylamino) phenyl)-ethynyl group, (4-morpholino phenyl)-ethynyl group, (4-piperidino phenyl)-ethynyl group, (4-European jp9 di no phenyl)-ethynyl group, (4-methoxyphenyl)-ethynyl group, (4-methylphenyl)-ethynyl group

、(4-メチルフェニル)-エチニル基、(2-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(2-メトキシフェニル)-エチニル基、2-チエニル-エチニル基、2-フリル-エチニル基、2-(N-メチル)ピロリニル-エチニル基、2-ベンゾチエニル-エチニル基、2-ベンゾフラニル-エチニル基、2-(N-メチル)インドリル-エチニル基等を挙げることができる。また、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>としての、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基は、特に限定されず、前述のR<sup>5</sup>として説明した基と同義の基である。

【0045】また、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>としての、アルキル基としては、特に制限はされないが、前述のR<sup>1</sup>として説明した基と同義の基である。また、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とが一緒になって形成する脂肪族炭化水素環基としては、特に制限はされないが、具体的に例示すると、アダマンチリデン基、ビシクロノニリデン基、ノルボルニリデン基等を挙げることができる。

【0046】また、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とが一緒になって形成する芳香族炭化水素環基としては、特に制限はされないが、具体的に例示すると、フルオレン基等を挙げることができる。

【0047】R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の少なくとも1つは、置換もしくは非置換のアリール基又は置換もしくは非置換のヘテロアリール基であることが好ましい。

【0048】さらに、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の少なくとも1つは、置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基或いはヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基、R<sup>5</sup>が置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基或いはヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基である式(2)で示される基、又はR<sup>7</sup>が置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基或いはヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基である式(3)で示される基であることが好ましい。

ethinyl group, (2-(N,N-di methylamino) phenyl) - ethinyl group, (2-methoxyphenyl) - ethinyl group, 2-thienyl - ethinyl group, 2-furyl - ethinyl group, 2-(N-methyl) pyrrolinyl - ethinyl group, the 2-benzo thienyl - ethyl group, 2-benzofuranyl - ethinyl group and 2-(N-methyl) indolyl - ethinyl group etc can belisted. In addition, it is a basis and a synonymous basis where substituted or unsubstituted aryl group or the substituted or unsubstituted heteroaryl group especially is not limited as R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, explains as theaforementioned R<sup>5</sup>.

[0045] Especially restriction is not done as alkyl group as R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, in addition. It is a basis and a synonymous basis which you explain as theaforementioned R<sup>1</sup>. In addition, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> becoming simultaneous, especially restriction is not done as aliphatic hydrocarbon ring basis which is formed. When it illustrates concretely, a ball n dust den basis, the bicyclic nonylidene group and norbornylidene basis etc can be listed.

[0046] In addition, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> becoming simultaneous, especially restriction is not done as aromatic hydrocarbon ring group which is formed. When it illustrates concretely, fluorene group etc can be listed.

[0047] As for at least one of R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, it is desirable to be a substituted or unsubstituted aryl group or a substituted or unsubstituted heteroaryl group.

[0048] Furthermore, As for at least one of R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, substituted amino group, It possesses and nitrogen atom as heteroatom said nitrogen atom and has connected with aryl group or heteroaryl group which which possess condensed heterocyclic group which the aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in said heterocyclic group as substituent substituted or unsubstituted heterocyclic group or aryl group or the heteroaryl group, R<sup>5</sup> substituted amino group, It possesses nitrogen atom said nitrogen atom and as heteroatom and has connected with aryl group or heteroaryl group which which possess condensed heterocyclic group which the aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in said heterocyclic group as substituent substituted or unsubstituted heterocyclic group or aryl group or it is shown with Formula (2) which is a heteroaryl group group, or R<sup>7</sup> has and substituted amino group and nitrogen atom as heteroatom the said nitrogen atom and it is desirable to be a group which is shown with the Formula (3) which is a aryl group or a heteroaryl group which possesses condensed heterocyclic group which the aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in substituted or unsubstituted heterocyclic group or said heterocyclic group which has connected with the aryl group or heteroaryl group as substituent.

【0049】上述の置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有するアリール基は、置換基の置換する位置は特に限定されず、置換基の総数も特に限定されないが、置換位置はアリール基がフェニル基であるときは3位または4位に置換されることが好ましく、その数は1であることが好ましい。

【0050】好適な当該複素環基又は縮合複素環基を置換基として有するアリール基を具体的に例示すると、4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル基、4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル基、4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル基、4-モルホリノフェニル基、4-ピペリジノフェニル基、3-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル基等を挙げることができる。

【0051】上述の置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有するヘテロアリール基は、置換基が置換する位置は特に限定されず、置換基の総数も特に限定されないが、その数は1であることが好ましい。

【0052】好適な当該複素環基又は縮合複素環基を置換基として有するヘテロアリール基を具体的に例示すると、4-(N,N-ジメチルアミノ)チエニル基、4-(N,N-ジエチルアミノ)フリル基、4-(N,N-ジフェニルアミノ)チエニル基、4-モルホリノピロリニル基、6-ピペリジノベンゾチエニル基、6-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾフラニル基等をあげることができる。

【0053】 $R^5$ が置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基或いはヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基である式(2)で示される基の場合、 $R^5$ は、前述の $R^3$ 、 $R^4$ において、置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基またはヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環

[0049] Above-mentioned substituted amino group, it possesses nitrogen atom as heteroatom and as for aryl group which possesses condensed heterocyclic group which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in the substituted or unsubstituted heterocyclic group or said heterocyclic group which have connected with said nitrogen atom and the aryl group as substituent, as for position where substituent substitutes especially it is not limited, either total number of substituent especially is not limited. As for substituted position when aryl group is phenyl group, it is desirable to be substituted to 3-position or 4 position, as for number it is desirable to be a 1.

[0050] When aryl group which possesses preferred this said heterocyclic group or condensed heterocyclic group as substituent is illustrated concretely, 4-(N,N-di methylamino) phenyl group, 4-(N,N-di ethylamino) phenyl group, 4-(N,N-di phenylamino) phenyl group, 4-morpholino phenyl group, the 4-piperidino phenyl group and 3-(N,N dimethylamino) phenyl group etc can be listed.

[0051] Above-mentioned substituted amino group, it possesses nitrogen atom as heteroatom and as for heteroaryl group which possesses condensed heterocyclic group which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in the substituted or unsubstituted heterocyclic group or said heterocyclic group which have connected with said nitrogen atom and the heteroaryl group as substituent, as for position where substituent substitutes especially it is not limited, either total number of substituent especially is not limited. As for number it is desirable to be a 1.

[0052] When heteroaryl group which possesses preferred this said heterocyclic group or condensed heterocyclic group as substituent is illustrated concretely, it can list 4-(N,N-di methylamino) thienyl group, 4-(N,N-di ethylamino) furyl group, 4-(N,N-di phenylamino) thienyl group, the 4-morpholino pyrrolinyl group, 6-piperidino benzo thienyl group and 6-(N,N dimethylamino) benzofuran group etc.

[0053]  $R^5$  substituted amino group, It possesses nitrogen atom said nitrogen atom and as heteroatom and has connected with aryl group or heteroaryl group which which possess condensed heterocyclic group which the aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in said heterocyclic group as substituent substituted or unsubstituted heterocyclic group or aryl group or the group which is shown with Formula (2) which is a heteroaryl group it is when, It is a basis and a synonymous basis where explains has substituted amino group and and nitrogen atom  $R^5$ , in aforementioned  $R^3$  and  $R^4$ , as

もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基として説明した基と同義の基である。

【0054】 $R^5$ が当該置換基を有するアリール基又はヘテロアリール基である式(2)で示される基として好適な基を例示すると、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-モルホリノフェニル)-エチニル基、(4-ピペリジノフェニル)-エチニル基、(4-ユーロリジノフェニル)-エチニル基、(2-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-1-メチルエチニル基、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-1-フルオロエチニル基等を挙げることができる。

【0055】 $R^7$ が置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基或いはヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基である式(3)で示される基の場合、 $R^7$ は、前述の $R^3$ 、 $R^4$ において、置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基またはヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基として説明した基と同義の基である。

【0056】 $R^7$ が置換基を有するアリール基又はヘテロアリール基である式(3)で示される基として好適な基を例示すると、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-モルホリノフェニル)-エチニル基、(4-ピペリジノフェニル)-エチニル基、(4-ユーロリジノフェニル)-エチニル基、(2-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチニル基、2-(N-メチル)インドリル-エチニル基、(4-(N-メチルピペラジノ)フェニル)-エチニル等を挙げることができる。

【0057】本発明において好適なクロメン化合物は、下記式(4)

heteroatom the said nitrogen atom and condensed heterocyclic group which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in substituted or unsubstituted heterocyclic group or the said heterocyclic group which has connected with aryl group or heteroaryl group as substituent as the aryl group or heteroaryl group which it possesses.

[0054] When preferred basis is illustrated as group which is shown with the Formula (2) which is a aryl group or a heteroaryl group where  $R^5$  has this said substituent, the (4-(N,N-di methylamino) phenyl) - ethynyl group, (4-(N,N-di ethylamino) phenyl) - ethynyl group, (4 - morpholino phenyl) - ethynyl group, (4 - piperidino phenyl) - ethynyl group, (4 - European jp9 di no phenyl) - ethynyl group, the (2-(N,N-di methylamino) phenyl) - ethynyl group, (4-(N,N-di methylamino) phenyl) - 1 - methyl ethynyl group and (4-(N,N-di methylamino) phenyl) - 1 - fluoro ethynyl group etc can be listed.

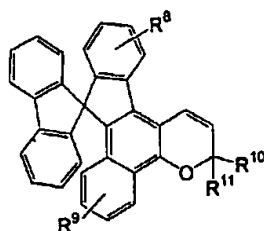
[0055]  $R^7$  substituted amino group, It possesses nitrogen atom said nitrogen atom and as heteroatom and has connected with aryl group or heteroaryl group which which possess condensed heterocyclic group which the aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in said heterocyclic group as substituent substituted or unsubstituted heterocyclic group or aryl group or the group which is shown with Formula (3) which is a heteroaryl group it is when, It is a basis and a synonymous basis where explains has substituted amino group and and nitrogen atom  $R^7$ , in aforementioned  $R^3$  and  $R^4$ , as heteroatom the said nitrogen atom and condensed heterocyclic group which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in substituted or unsubstituted heterocyclic group or the said heterocyclic group which has connected with aryl group or heteroaryl group as substituent as the aryl group or heteroaryl group which it possesses.

[0056] When preferred basis is illustrated as group which is shown with the Formula (3) which is a aryl group or a heteroaryl group where  $R^7$  has substituent, the (4-(N,N-di methylamino) phenyl) - ethynyl group, (4-(N,N-di ethylamino) phenyl) - ethynyl group, (4 - morpholino phenyl) - ethynyl group, (4 - piperidino phenyl) - ethynyl group, (4 - European jp9 di no phenyl) - ethynyl group, the (2-(N,N-di methylamino) phenyl) - ethynyl group, 2-(N - methyl) indolyl - ethynyl group and (4-(N - methyl piperazino) phenyl) - ethynyl etc can be listed.

[0057] Regarding to this invention, as for preferred chromene compound, below-mentioned Formula (4)

[0058]

[化11]



(4)

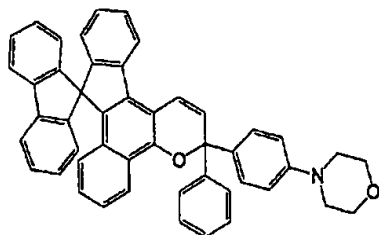
【0059】(式中、 $R^8$ 、 $R^9$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、置換アミノ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、アラルキル基窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とナフタレン環とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は、互いに異なってもよい、置換もしくは非置換のアリール基又は置換もしくは非置換のヘテロアリール基である。)で示されるクロメン化合物である。

【0060】さらに好ましくは、 $R^{10}$ が、置換アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基或いはヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基である上記式(4)で示されるクロメン化合物である。

【0061】本発明において好適なクロメン化合物を具体的に例示すれば、次のような化合物を挙げることができる。

[0062]

[化12]



[0058]

[Chemical Formula 11]

[0059] It is a chromene compound which is shown with (In Formula,  $R^8$  and  $R^9$  have and hydrogen atom, alkyl group, the alkoxy group, aralkoxy group, substituted amino group, cyano group, substituted or unsubstituted aryl group, halogen atom and the aralkyl group nitrogen atom as heteroatom it is a condensed heterocyclic group which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in the substituted or unsubstituted heterocyclic group or said heterocyclic group which have connected with said nitrogen atom and naphthalene ring, the  $R^{10}$  and  $R^{11}$  may differ mutually, it is a substituted or unsubstituted aryl group or a substituted or unsubstituted heteroaryl group. ).

[0060] Furthermore preferably and  $R^{10}$  have and substituted amino group and nitrogen atom as heteroatom said nitrogen atom and it is a chromene compound which is shown with above Formula (4) which is a aryl group or a heteroaryl group which possesses condensed heterocyclic group which aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle condenses in substituted or unsubstituted heterocyclic group or said heterocyclic group which has connected with aryl group or heteroaryl group as substituent.

[0061] Regarding to this invention, if it illustrates preferred chromene compound concretely, you can list next kind of compound.

[0062]

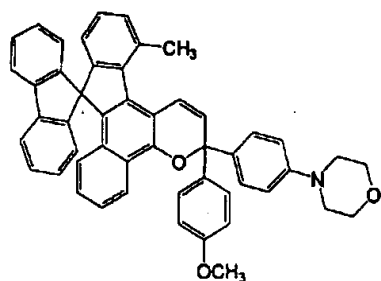
[Chemical Formula 12]

[0063]

[0063]

[化13]

[Chemical Formula 13]

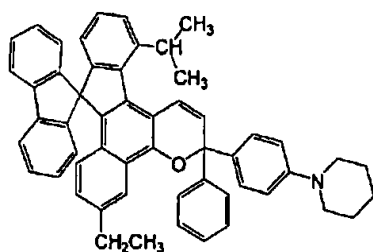


[0064]

[0064]

[化14]

[Chemical Formula 14]

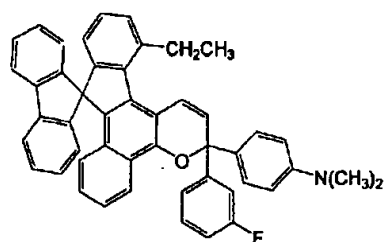


[0065]

[0065]

[化15]

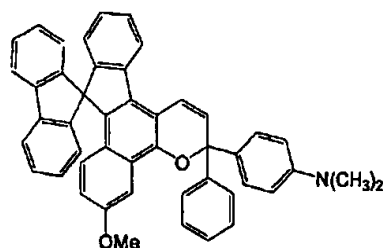
[Chemical Formula 15]



[0066]

[0066]

【化16】



[Chemical Formula 16]

【0067】本発明の前記一般式(1)で示される化合物は、一般に常温常圧で無色、あるいは淡黄色の固体または粘稠な液体として存在し、次の(イ)～(ハ)のような手段で確認できる。

【0068】(イ) プロトン核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H}$ -NMR)を測定することにより、 $\delta$  5.0～9.0 ppm付近にアロマティックなプロトン及びアルケンのプロトンに基づくピーク、 $\delta$  1.0～4.0 ppm付近にアルキル基及びアルキレン基のプロトンに基づくピークが現れる。また、それぞれのスペクトル強度を相対的に比較することにより、それぞれの結合基のプロトンの個数を知ることができる。

【0069】(ロ) 元素分析によって相当する生成物の組成を決定することができる。

【0070】(ハ)  $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴スペクトル( $^{13}\text{C}$ -NMR)を測定することにより、 $\delta$  110～160 ppm付近に芳香族炭化水素基の炭素に基づくピーク、 $\delta$  80～140 ppm付近にアルケン及びアルキンの炭素に基づくピーク、 $\delta$  20～80 ppm付近にアルキル基及びアルキレン基の炭素に基づくピークが現われる。

【0071】本発明の一般式(1)で示されるクロメン化合物の製造方法は、特に限定されず如何なる合成法によって得ても良い。一般に好適に採用される代表的な方法を以下に説明する。

【0072】プロセスA：下記的一般式(5)

【0073】

[0067] Compound which is shown with aforementioned General Formula (1) of this invention generally can exist with ambient temperature ambient pressure as solid or viscous liquid of the colorless or pale yellow, can verify with means like next (jp1) to (jp3).

[0068] (イ) Peak which is based on proton of alkyl group and alkylene group in the peak and 1.0 to 4.0 ppm vicinity which are based on proton of aromatic proton and the alkene in 5.0 to 9.0 ppm vicinity by measuring proton nuclear magnetic resonance spectrum ( $^1\text{H}$ -nmr), appears. In addition, it can inform number of proton of respective bonding group by comparing respective spectrum strength relatively.

[0069] (ロ) Composition of product which is suitable with elemental analysis can be decided.

[0070] (ハ) Peak which is based on carbon of alkyl group and alkylene group in the peak and 20 to 80 ppm vicinity which are based on carbon of alkene and the alkyne in peak and 80 to 140 ppm vicinity which are based on carbon of the aromatic hydrocarbon group in 110 to 160 ppm vicinity by measuring  $^{13}\text{C}$ -nuclear magnetic resonance spectrum ( $^{13}\text{C}$ -nmr), appears.

[0071] Manufacturing method of chromene compound which is shown with General Formula (1) of this invention is not limited and especially is good being possible with what synthetic method. representative method which is adopted generally ideally is explained below.

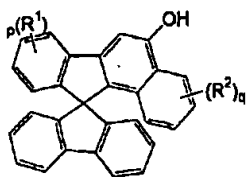
[0072] Process A: Below-mentioned general formula (5)

[0073]



【化17】

[Chemical Formula 17]

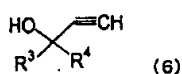


(5)

【0074】(但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $p$ および $q$ は、一般式(1)における定義と同義である。)で示されるヒドロキシーフルオレン誘導体と、一般式(6) |

【0075】

【化18】



(6)

【0076】(但し、 $R^3$ 、 $R^4$ は一般式(1)における定義と同義である。)で示されるプロパギルアルコール誘導体を酸触媒存在下で反応させる方法である。

【0077】上記一般式(5)および一般式(6)で示される化合物の合成法は特に限定されない。上記一般式(5)で示されるヒドロキシーフルオレン誘導体は、例えば、ヒドロキシーフルオレン誘導体をグリニャール試薬と $-10 \sim 70^\circ\text{C}$ で10分～4時間反応させ、ヒドロキシーフルオレノール誘導体を得、その後、中性～酸性条件下で、 $10 \sim 120^\circ\text{C}$ で10分～2時間反応させ、フルオレノールをスピロ化することにより合成できる。また上記一般式(6)で示されるプロパギルアルコール誘導体は、例えば、上記一般式(6)に対応するケトン誘導体とリチウムアセチリド等の金属アセチレン化合物と反応させることにより合成できる。

【0078】上記一般式(5)で示される化合物と一般式(6)で示される化合物との反応は、次のようにして行なわれる。すなわち、これらの2種の化合物の反応比率は、広い範囲から採用されるが、一般には $1:10 \sim 10:1$ (モル比)の範囲から選択される。また、酸触媒としては硫酸、ベンゼンスルホン酸、 $p$ -トルエン sulfonic acid、酸性アルミナ等が用いられ、上記一般式(5)と(6)で表される反応基質の総和に対して0.1～10重量部の範囲で用いられる。反応温度は、通常 $0 \sim$

[0074] Are shown with (However, as for  $R^1$ ,  $R^2$  and  $p$  and  $q$ , definition in the General Formula (1) and it is synonymous. ) hydroxy - fluorene derivative and general formula (6) which

[0075]

[Chemical Formula 18]

[0076] Propargyl alcohol derivative which is shown with (However, as for  $R^3$ ,  $R^4$  definition in General Formula (1) and it is synonymous. ) under acid catalyst existing it is a method which reacts.

[0077] Above-mentioned general formula (5) or synthetic method of compound which is shown with general formula (6) especially are not limited. hydroxy - fluorene derivative which is shown with above-mentioned general formula (5), the for example hydroxy - fluorenone derivative 10 min to 4 hours reacting with Grignard - jp11 reagent and the- 10 to  $70^\circ\text{C}$ , obtains hydroxy - fluoreno - jp11 derivative, after that, under neutral to acidic condition, 10 min to 2 hours can react with  $10$  to  $120^\circ\text{C}$ , by to spiroconverting fluoreno - jp11 can synthesize. In addition it can synthesize propargyl alcohol derivative which is shown with the above-mentioned general formula (6), by reacting with ketone derivative and lithium acetylide or other metal acetylene compound which correspond to for example above-mentioned general formula (6).

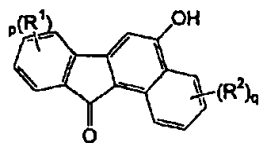
[0078] Reaction with compound which is shown with above-mentioned general formula (5) and compound which is shown with general formula (6) is done following way. reaction ratio of compound of these 2 kinds of namely, is adopted from wide range, but it is selected to generality from range of  $1:10$  to  $10:1$ (mole ratio). In addition, sulfuric acid, benzenesulfonic acid,  $p$ -toluenesulfonic acid and acidity alumina etc are used as acid catalyst, are used in range of 0.1 to 10 parts by weight vis-a-vis the above-mentioned general formula (5) and sum of

200°Cが好ましく、溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が使用される。

【0079】プロセスB：下記的一般式（7）

【0080】

【化19】

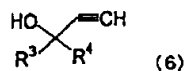


(7)

【0081】（但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、pおよびqは、一般式（1）における定義と同義である。）で示されるヒドロキシフルオレノン誘導体と一般式（6）

【0082】

【化20】

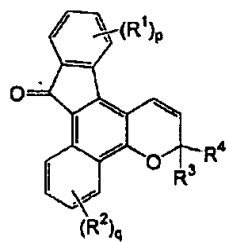


(6)

【0083】（但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は一般式（1）における定義と同義である。）で示されるプロパギルアルコール誘導体を酸触媒存在下で反応させ、一旦下記式（8）

【0084】

【化21】



(8)

【0085】（但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、pおよびqは、一般式（1）における定義と同義である。）のクロメン化合物（以下、前駆体クロメン化合物1と略す。）を得、その後、前記一般式（5）化合物の合成法で述べたように、上記一般式（8）化合物をグリニャール試薬と-10～70°Cで10分～4時間反応させ、フルオレ

reaction substrate which is displayed with (6). As for reaction temperature, 0 to 200 °C is desirable usually, aprotic solvent, the for example N-methyl-pyrrolidone, dimethylformamide, tetrahydrofuran, benzene and toluene etc are used as solvent.

[0079] Process B: Below-mentioned general formula (7)

[0080]

[Chemical Formula 19]

[0081] Hydroxy-fluorenone derivative which is shown with (However, as for R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and p and q, definition in the General Formula (1) and it is synonymous.) general formula (6)

[0082]

[Chemical Formula 20]

[0083] Propargyl alcohol derivative which is shown with (However, as for R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> definition in General Formula (1) and it is synonymous.) reacting under acid catalyst existing, once below-mentioned Formula (8)

[0084]

[Chemical Formula 21]

[0085] Chromene compound (Below, precursor chromene compound 1 you abbreviate.) of (However, as for R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and p and q, the definition in General Formula (1) and it is synonymous.) to obtain, As after that, expressed with synthetic method of the aforementioned general formula (5) compound, above-mentioned General Formula (8) compound

ノールクロメン誘導体（以下、前駆体クロメン化合物 2 と略す。）を得、その後、中性～酸性条件下で、10～120℃で10分～2時間反応させ、前駆体クロメン化合物 2 のフルオレノール部位をスピロ化することにより、前記一般式（1）のクロメン化合物を得る方法である。

【0086】上記一般式（7）で示される化合物と一般式（6）で示される化合物との反応は、次のようにして行なわれる。すなわち、これらの2種の化合物の反応比率は、広い範囲から採用されるが、一般には1:10～10:1（モル比）の範囲から選択される。また、酸触媒としては硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酸性アルミナ等が用いられ、上記一般式（7）と（6）で表される反応基質の総和に対して0.1～10重量部の範囲で用いられる。反応温度は、通常0～200℃が好ましく、溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が使用される。

【0087】上記一般式（8）から前記一般式（1）への反応は、次のようにして行われる。すなわち、一般式（8）化合物とグリニャール試薬を反応させ、前駆体クロメン化合物 2 を得る。この反応比率は、広い範囲から採用されるが、一般には1:10～10:1（モル比）の範囲から選択される。反応温度は、通常-10～70℃が好ましく、溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が使用される。その後、ベンゾ（a）フルオレン-9-オールクロメン誘導体のフルオレン9位を中性～酸性条件下でスピロ化する。この時の酸触媒としては酢酸、塩酸、硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酸性アルミナ等が用いられ、前駆体クロメン化合物 2 の総和に対して0.1～10重量部の範囲で用いられる。反応温度は、通常0～120℃が好ましく、溶媒としては、例えば、酢酸、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が使用される。

【0088】生成物の精製方法としては特に限定されない。例えば、シリカゲルカラム精製を行い、さらに再結晶により、生成物の精製を行こうことができる。

【0089】本発明の前記一般式（1）で示されるクロメン化合物は、トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン等の一般の有機溶媒によく溶ける。このような溶媒に一般式（1）で示されるクロメン化合物を溶かしたとき、一般に溶液はほぼ無色透明であり、太陽光あるい

10 min to 4 hours reacting with Grignard - jp11 reagent and -10 to 70 °C, it is a method where you obtain the fluoreno - jp11 - chromene derivative (Below , precursor chromene compound 2 you abbreviate. ), after that, under neutral to acidic condition, the 10 min to 2 hours reacts with 10 to 120 °C, obtains chromene compound of the aforementioned General Formula (1) by to spiro converting fluoreno - jp11 site of the precursor chromene compound 2.

[0086] Reaction with compound which is shown with above-mentioned general formula (7) and compound which is shown with general formula (6) is done following way. reaction ratio of compound of these 2 kinds of namely, is adopted from wide range, but it is selected to generality from range of 1:10 to 10:1 (mole ratio). In addition, sulfuric acid, benzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid and acidity alumina etc are used as acid catalyst, are used in range of 0.1 to 10 parts by weight vis-a-vis the above-mentioned general formula (7) and sum of reaction substrate which is displayed with (6). As for reaction temperature, 0 to 200 °C is desirable usually, aprotic solvent, the for example N-methyl-pyrrolidone, dimethylformamide, tetrahydrofuran, benzene and toluene etc are used as solvent.

[0087] Reaction to aforementioned General Formula (1) is done from above-mentioned General Formula (8) following way. namely, General Formula (8) compound and Grignard - jp11 reagent reacting, you obtain precursor chromene compound 2. This reaction ratio is adopted from wide range, but it is selected to generality from range of 1:10 to 10:1 (mole ratio). As for reaction temperature, -10 to 70 °C is desirable usually, aprotic solvent, the for example diethyl ether, tetrahydrofuran, benzene and toluene etc are used as the solvent. after that, fluorene 9-position of benzo (a) fluorene - 9-ol - chromene derivative to spiro is converted under neutral to acidic condition. acetic acid, hydrochloric acid, sulfuric acid, benzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid and acidity alumina etc are used as acid catalyst of this time, are used in range of 0.1 to 10 parts by weight vis-a-vis sum of precursor chromene compound 2. As for reaction temperature, 0 to 120 °C is desirable usually, for example acetic acid, the tetrahydrofuran, benzene and toluene etc are used as solvent.

[0088] As purification method of product especially it is not limited. for example silica gel column purification is done, can refine product furthermore with recrystallization, to go.

[0089] Chromene compound which is shown with aforementioned General Formula (1) of this invention, dissolves well in toluene, chloroform and tetrahydrofuran or other general organic solvent. When melting chromene compound which in this kind of solvent is shown with the General Formula (1), when

は紫外線を照射すると速やかに発色し、光を遮断すると速やかに元の無色にもどる良好な可逆的なフォトクロミック作用を呈する。このような一般式(1)の化合物におけるフォトクロミック作用は、高分子固体マトリックス中でも同様な特性を示す。かかる対象となる高分子固体マトリックスとしては、本発明の一般式(1)で示されるクロメン化合物が均一に分散するものであればよく、光学的に好ましくは、例えばポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。

[0090] さらに、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン等の多価アクリル酸及び多価メタクリル酸エステル化合物；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシこはく酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート、トリメチロールプロパントリアリルカーボネート等の多価アリル化合物；1, 2-ビス(メタクリロイルチオ)エタン、ビス(2-アクリロイルチオエチル)エーテル、1, 4-ビス(メタクリロイルチオメチル)ベンゼン等の多価チオアクリル酸及び多価チオメタクリル酸エステル化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノールA-モノグリシジルエーテル-メタクリレート、4-グリシジルオキシメタクリレート、3-(グリシジル-2-オキシエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-(グリシジルオキシ-1-イソプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のアクリル酸エステル化合物及びメタクリル酸エステル化合物；ジビニルベンゼン等のラジカル重合性多官能単量体を重合してなる熱硬化性樹脂を挙げることができる。

[0091] また、これらの各単量体とアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチル

solution is colorless and transparent almost generally, sunlight or theultraviolet light is irradiated, it colors rapidly, when light is blocked, itdisplays satisfactory reversible photochromicity action which returns to original colorlessrapidly. As for photochromicity action in compound of this kind of General Formula (1), thesimilar characteristic is shown even in polymer solid matrix. If it should have been something which chromene compound which is shown withthe General Formula (1) of this invention as polymer solid matrix which becomes this object, disperses to uniform, to optical preferably, for example polymethylacrylate, polyethyl acrylate, the polymethylmethacrylate, poly ethyl methacrylate, polystyrene, polyacrylonitrile, poly vinyl alcohol, poly acrylamide, the poly (2 - hydroxyethyl methacrylate), poly dimethylsiloxane and polycarbonate or other thermoplastic resin can list.

[0090] Furthermore, ethyleneglycol diacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate, ethyleneglycol bis glycidyl methacrylate, bisphenol A dimethacrylate, 2,2 - bis (4 - methacryloyl oxy ethoxy phenyl) propane, 2,2 - bis (3,5 - di bromo - 4 - methacryloyl oxy ethoxy phenyl ) propane or other polyvalent acrylic acid and polyvalent methacrylic acid ester compound ; diallyl phthalate, diallyl terephthalate, diallyl isophthalate, tartaric acid diallyl, epoxy succinic acid diallyl, diallyl fumarate, the diallyl chlarendate, hexa diallyl phthalate, diallyl carbonate, allyl diglycol carbonate and trimethylolpropane triallyl carbonate or other polyvalent allyl compound ; 1,2 - bis (methacryloyl thio) ethane, the bis (2 - acryloyl thio ethyl) ether, 1,4 - bis (methacryloyl thio methyl) benzene or other polyvalent thio acrylic acid and polyvalent thio methacrylic acid ester compound ; glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, - methyl glycidyl methacrylate andthe bisphenol A - monoglycidyl ether - methacrylate, 4 - glycidyl oxy methacrylate and 3 - ( glycidyl - 2 - oxy ethoxy ) - 2 - hydroxypropyl methacrylate, 3 - ( glycidyl oxy - 1 - isopropyl oxy ) - 2 - hydroxypropyl acrylate, 3 - glycidyl oxy - 2 - hydroxypropyl oxy ) - 2 - hydroxypropyl acrylate or other acrylic acid ester compound and methacrylic acid ester compound ; polymerizing the divinyl benzene or other radically polymerizable polyfunctional monomer, you can list thermosetting resin which becomes.

[0091] In addition, these each monomer and acrylic acid, met hacrylic acid and maleic anhydride or other unsaturated carboxylic acid ;the methyl acrylate, methyl methacrylate, benzyl methacrylate, phenyl methacrylate and 2 -

メタクリレート等のアクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸及びチオメタクリル酸エステル化合物；ステレン、クロロステレン、メチルステレン、ビニルナフタレン、 $\alpha$ -メチルステレンダイマー、ブロモステレン等のビニル化合物等のラジカル重合性単官能単量体との共重合体が挙げられる。

【0092】本発明の一般式(1)で示されるクロメン化合物を上記高分子固体マトリックス中へ分散させる方法としては特に制限はなく、一般的な手法を用いることができる。例えば、上記熱可塑性樹脂とクロメン化合物を熔融状態にて混練し、樹脂中に分散させる方法、または上記重合性単量体にクロメン化合物を溶解させた後、重合触媒を加え熱または光にて重合させ樹脂中に分散させる方法、あるいは上記熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の表面にクロメン化合物を染色することにより樹脂中に分散させる方法等を挙げることができる。

【0093】本発明のクロメン化合物はフォトクロミック材として広範囲に利用でき、例えば、銀塩感光材に代る各種の記憶材料、複写材料、印刷用感光体、陰極線管用記憶材料、レーザー用感光材料、ホログラフィー用感光材料などの種々の記憶材料として利用できる。その他、本発明のクロメン化合物を用いたフォトクロミック材は、フォトクロミックレンズ材料、光学フィルター材料、ディスプレイ材料、光量計、装飾などの材料としても利用できる。例えば、フォトクロミックレンズに使用する場合には、均一な調光性能が得られる方法であれば特に制限がなく、具体的に例示するならば、本発明のフォトクロミック材を均一に分散してなるポリマーフィルムをレンズ中にサンドウィッチする方法、あるいは、本発明のクロメン化合物を前記の重合性単量体中に分散させ、所定の手法により重合する方法、あるいは、この化合物を例えばシリコンオイル中に溶解して150～200℃で10～60分かけてレンズ表面に含浸させ、さらにその表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法などがある。さらに、上記ポリマーフィルムをレンズ表面に塗布し、その表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法などもある。

【0094】

hydroxyethyl methacrylate or other acrylic acid and methacrylic acid ester compound ; diethyl fumarate and diphenyl fumarate or other fumaric acid ester compound ; methylthio acrylate , benzyl thio acrylate , benzyl thio methacrylate or other thio acrylic acid and thio methacrylic acid ester compound ; you can list copolymer of styrene , chlorostyrene , methylstyrene , vinyl naphthalene , the methylstyrene dimer and bromostyrene or other vinyl compound or other radically polymerizable monofunctional monomer.

[0092] As method which disperses chromene compound which is shown with General Formula (1) of this invention to in above-mentioned polymer solid matrix there is not especially restriction, can use general technique. Kneading for example above-mentioned thermoplastic resin and chromene compound with molten state, the method of dispersing in resin. Or in above-mentioned polymerizable monomer after melting, polymerizing chromene compound with heat or light including polymerization catalyst, method of dispersing in the resin. Or method etc which is dispersed in resin above-mentioned thermoplastic resin and by dyeing chromene compound in surface of thermosetting resin are listed.

[0093] As photochromicity material be able to utilize, it can utilize chromene compound of the this invention in broad range various memory material which are substituted to the for example silver salt photosensitive material, copy material and photosensitive material for printing, memory material for the cathode ray tube, photosensitive material for laser, as photosensitive material or other various memory material for the holography. In addition, photochromicity lens material, optical filter material and display material, light intensity meter, as the decoration or other material it can utilize photochromicity material which uses chromene compound of the this invention. When you use for for example photochromicity lens, if it is a method where uniform light regulation performance is acquired, if there is not especially restriction and it illustrates is concretely, dispersing photochromicity material of this invention to uniform, the polymer film which becomes in lens sandwich method of doing. Or, dispersing chromene compound of this invention in aforementioned polymerizable monomer, the method of polymerizing with predetermined technique. Or, melting this compound in for example silicone oil, 10 to 60 min applying with the 150 to 200 °C, impregnating in lens surface, there is a method etc which furthermore covers surface with curability substance, makes photochromicity lens. Furthermore, there is also a method etc where it applies the above-mentioned polymer film to lens surface, covers surface with curability substance, makes photochromicity lens.

[0094]

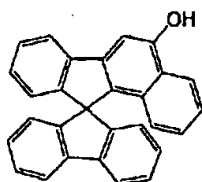
【実施例】 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0095】 実施例 1

下記の3-ヒドロキシベンゾ (a) フルオレン誘導体

【0096】

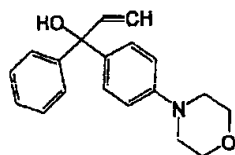
【化22】



【0097】 1.0 g (0.0026 mol) と、下記のプロパギルアルコール誘導体

【0098】

【化23】



【0099】 0.77 g (0.0026 mol) とをトルエン 50 ml に溶解し、さらに p-トルエンスルホン酸を 0.05 g 加えて室温で 1 時間攪拌した。反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、淡黄色粉末状の生成物 0.4 g を得た。収率は 24 % であった。この生成物の元素分析値は、C 88.05 %, H 5.15 %, N 2.09 %, O 4.70 % であって、 $C_{48}H_{35}NO_2$  の計算値である C 87.64 %, H 5.36 %, N 2.13 %, O 4.86 % に極めてよく一致した。

【0100】 また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta$  3.0 ~ 4.0 ppm 付近にモルホリノ基のメチレンプロトンに基づく 8H のピーク、 $\delta$  5.6 ~ 9.0 ppm 付近にアロマティックなプロトン及びアルケンのプロトンに基づく 27H のピークを示した。さらに  $^{13}C$ -核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta$  110 ~ 160 ppm 付近に芳香環の炭素に基づくピーク、 $\delta$  80 ~ 140 ppm 付近にアルケンの炭素に基

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained in detail below, with Working Example, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

[0095] Working Example 1

Below-mentioned 3 - hydroxy - benzo (a) fluorene derivative

[0096]

[Chemical Formula 22]

[0097] 1.0g(0.0026 mol) and below-mentioned propargyl alcohol derivative

[0098]

[Chemical Formula 23]

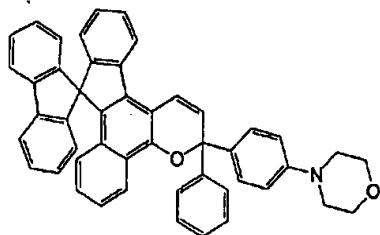
[0099] It melted with 0.77g(0.0026 mol) in toluene 50 ml, furthermore 0.05g added the p-toluenesulfonic acid and 1 hour agitated with room temperature. After reacting, solvent was removed, on silica gel product 0.4g of the pale yellow powder was acquired by refining with chromatography. yield was 24 %. elemental analysis values of this product, being a C88.05 %, a H5.15 %, a N2.09 % and a O4.70 %, quite agreed to C87.64 %, H5.36 %, N2.13 % and O4.86 % which are a calculated value of  $C_{48}H_{35}NO_2$  well.

[0100] In addition, when proton nuclear magnetic resonance spectrum was measured, peak of 8H which is based on methylene proton of morpholino group in 3.0 to 4.0 ppm vicinity, peak of the 27H which is based on proton of aromatic proton and alkene in the 5.6 to 9.0 ppm vicinity was shown. Furthermore when  $^{13}C$  - nuclear magnetic resonance spectrum was measured, peak which is based on the carbon of alkyl in peak and 20 to 60 ppm which are based on the carbon of alkene in

づくピーク、 $\delta$  20~60 ppmにアルキルの炭素に基づくピークを示した。上記の結果から単離生成物は、下記構造式で示される化合物であることを確認した。

【0101】

【化24】



【0102】実施例2~5

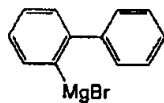
実施例1と同様にして表1に示したクロメン化合物を合成した。得られた生成物について、実施例1と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、表1に示す構造式で示される化合物であることを確認した。また、表2にこれらの化合物の元素分析値、各化合物の構造式から求めた計算値及び<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの特徴的なスペクトルを示した。

【0103】実施例6

下記のグリニャール試薬

【0104】

【化25】



【0105】0.55g(0.0019mol)をテトラヒドロフラン20mlで希釈した中に、テトラヒドロフラン30mlに溶解させた、下記の前駆体クロメン化合物1

【0106】

peak and 80 to 140 ppm vicinity which are based on the carbon of aromatic ring in 110 to 160 ppm vicinity was shown. Isolation product verified that it is a compound which is shown with the below-mentioned structural formula from above-mentioned result.

[0101]

[Chemical Formula 24]

[0102] Working Example 2 to 5

Chromene compound which is shown in Table 1 to similar to Working Example 1 was synthesized. Result which structural analysis is done verified that it is a compound which is shown with structural formula which is shown in Table 1 making use of the means of construction verification which is similar to Working Example 1 the concerning product which is acquired. In addition, elemental analysis values of these compound, characteristic spectrum of calculated value and the <sup>1</sup>H-nmr spectrum which were sought from structural formula of each compound was shown in the Table 2.

[0103] Working Example 6

Below-mentioned Grignard - jpll reagent

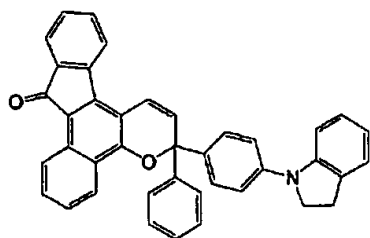
[0104]

[Chemical Formula 25]

[0105] While diluting 0.55g(0.0019 mol) with tetrahydrofuran 20 ml, it melted in tetrahydrofuran 30 ml, the below-mentioned precursor chromene compound 1

[0106]

## 【化26】



【0107】 1.0 g (0.0018 mol) を 25°C で加え、1時間反応させた。反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、淡黄色粉末状の生成物 0.2 g を得た。収率は 16% であった。この生成物の元素分析値は、C 90.56%、H 5.13%、N 2.01%、O 2.30% であって、 $C_{52}H_{35}NO$  の計算値である C 90.54%、H 5.11%、N 2.03%、O 2.32% に極めてよく一致した。

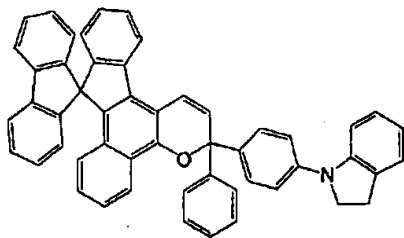
【0108】 また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta$  1.0 ~ 4.0 ppm 付近にインドリノ基のメチレンプロトンに基づく 4H のピーク、 $\delta$  5.6 ~ 9.0 ppm 付近にアロマティックなプロトン及びアルケンのプロトンに基づく 3H のピークを示した。

【0109】 さらに  $^{13}C$ -核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta$  110 ~ 160 ppm 付近に芳香環の炭素に基づくピーク、 $\delta$  80 ~ 140 ppm 付近にアルケンの炭素に基づくピーク、 $\delta$  20 ~ 60 ppm にアルキルの炭素に基づくピークを示した。

【0110】 上記の結果から単離生成物は、下記構造式で示される化合物であることを確認した。

【0111】

【化27】



【0112】 実施例 7 ~ 8

## [Chemical Formula 26]

[0107] It added 1.0g(0.0018 mol) with 25 °C, 1 hour reacted. After reacting, solvent was removed, on silica gel product 0.2g of the pale yellow powder was acquired by refining with chromatography. yield was 16 %. elemental analysis values of this product, being a C90.56 %, a H5.13 %, a N2.01 % and a O2.30 %, quite agreed to C90.54 %, H5.11 %, N2.03 % and O2.32 % which are a calculated value of  $C_{52}H_{35}NO$  well.

[0108] In addition, when proton nuclear magnetic resonance spectrum was measured, peak of 4H which is based on methylene proton of indolino basis in 1.0 to 4.0 ppm vicinity, peak of the 3H which is based on proton of aromatic proton and alkene in the 5.6 to 9.0 ppm vicinity was shown.

[0109] Furthermore when  $^{13}C$ -nuclear magnetic resonance spectrum was measured, peak which is based on the carbon of alkyl in peak and 20 to 60 ppm which are based on the carbon of alkene in peak and 80 to 140 ppm vicinity which are based on the carbon of aromatic ring in 110 to 160 ppm vicinity was shown.

[0110] Isolation product verified that it is a compound which is shown with the below-mentioned structural formula from above-mentioned result.

[0111]

[Chemical Formula 27]

[0112] Working Example 7 to 8



実施例6と同様にして表1に示したクロメン化合物を合成した。得られた生成物について、実施例1と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、表1に示す構造式で示される化合物であることを確認した。また、表2にこれらの化合物の元素分析値、各化合物の構造式から求めた計算値及び<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの特徴的なスペクトルを示した。

Chromene compound which is shown in Table 1 to similar to Working Example 6 was synthesized. Result which structural analysis is done verified that it is a compound which is shown with structural formula which is shown in Table 1 making use of the means of construction verification which is similar to Working Example 1 the concerning product which is acquired. In addition, elemental analysis values of these compound, characteristic spectrum of calculated value and the <sup>1</sup>H-nmr spectrum which were sought from structural formula of each compound was shown in the Table 2.

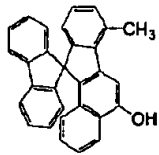
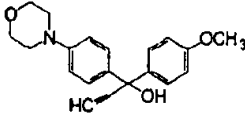
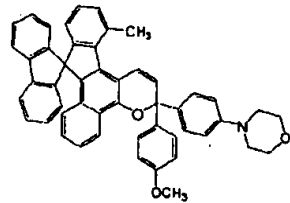
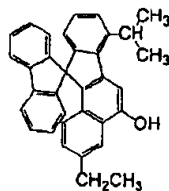
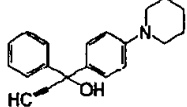
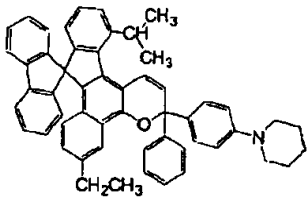
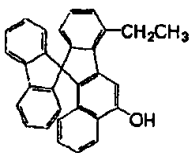
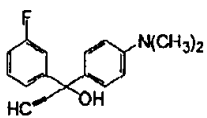
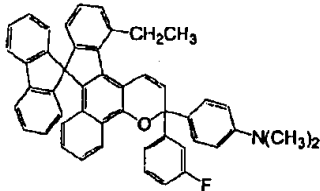
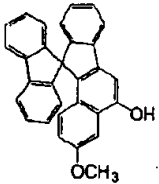
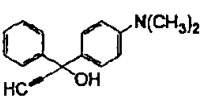
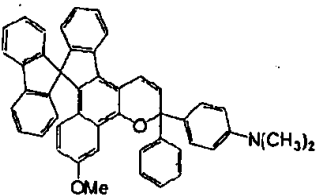
【0113】

[0113]

【表1】

[Table 1]

表1

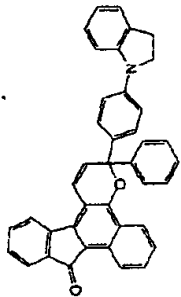
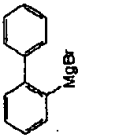
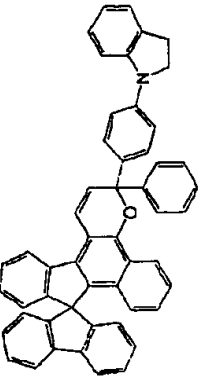
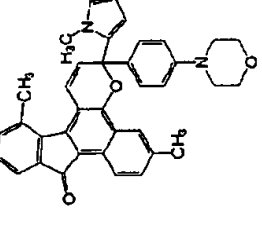
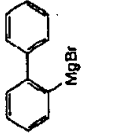
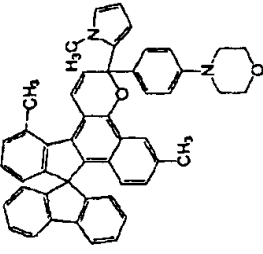
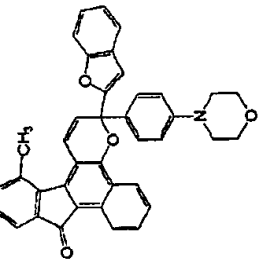
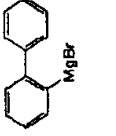
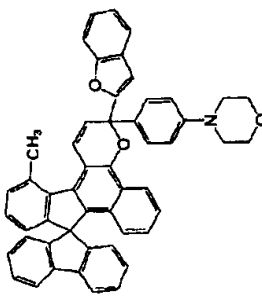
実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ナフトール誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
2				25
3				23
4				22
5				21

【0114】

[0114]

【表 2】

[Table 2]

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	前駆体クロメン化合物1	グリニール試薬		
6				16
7				20
8				19

【0115】

[0115]

【表 3】

[Table 3]

表2 実施例 No.	元素分析値										1H-NMR(ppm)
	実験値					計算値					
	C	H	N	O	その他	C	H	N	O	その他	
2	85.59	5.62	1.98	6.81		85.56	5.60	2.00	6.84		$\delta$ 5.6~9.0:25H $\delta$ 1.0~4.0:14H
3	89.36	6.55	1.91	2.18		89.34	6.53	1.93	2.20		$\delta$ 5.6~9.0:25H $\delta$ 1.0~4.0:22H
4	87.16	5.50	2.10	2.39	F 2.85	87.11	5.48	2.12	2.42	F 2.87	$\delta$ 5.6~9.0:25H $\delta$ 1.0~4.0:11H
5	87.44	5.47	2.16	4.93		87.41	5.46	2.17	4.96		$\delta$ 5.6~9.0:26H $\delta$ 3.0~4.0:9H
6	90.56	5.13	2.01	2.30		90.54	5.11	2.03	2.32		$\delta$ 5.6~9.0:31H $\delta$ 1.0~4.0:4H
7	85.47	5.87	4.05	4.62		85.44	5.85	4.07	4.65		$\delta$ 5.6~9.0:23H $\delta$ 1.0~4.0:17H
8	86.07	5.26	1.95	6.72		86.05	5.24	1.97	6.74		$\delta$ 5.6~9.0:26H $\delta$ 1.0~4.0:11H

【0116】

[0116]

【表 4】

[Table 4]

実施例 No.	化合物 No.	$\lambda$ max (nm)	初期着色		褪色速度 $t(120) - t(0) \tau 1/2(\text{min.})$	耐久性	
			$t(0)$	$t(120) - t(0)$		$\Delta YI$	残存率(%)
9	1	440	0.03	0.90	2.0	1.5	95
		530	0.03	1.30	2.0		95
10	2	460	0.03	1.00	2.1	1.5	95
		552	0.03	1.30	2.1		95
11	3	462	0.04	1.05	2.2	2	94
		556	0.04	1.20	2.3		94
12	4	468	0.03	0.95	1.9	2.3	94
		560	0.03	1.30	1.9		94
13	5	480	0.04	1.00	1.6	2	93
		576	0.04	1.30	1.6		93
14	6	442	0.03	0.80	2.1	2	94
		534	0.04	1.00	2.1		94
15	7	466	0.03	0.80	2.4	2	93
		560	0.03	1.00	2.4		93
16	8	458	0.04	0.90	2.1	3	92
		552	0.04	1.10	2.1		92

【0117】 実施例 9~16、比較例 1、2

[0117] Working Example 9 to 16 and Comparative Example 1, 2

実施例 1 で得られたクロメン化合物 0.05 部をテトラエチレングリコールジメタクリレート 70 部、トリエチレングリコールジメタクリレート 15 部、グリシジルメタクリレート 10 部、2-ヒドロエチルメタクリレート 5 部に添加し十分に混合した。この混合液をガラス板とエチレン酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鑄型の中に注入し、注型重合を行った。重合は空気炉を用い、30℃~90℃まで 18 時間かけ徐々に

It added chromene compound 0.05 part which is acquired with Working Example 1 to tetraethylene glycol dimethacrylate 70 part, the triethylene glycol dimethacrylate 15 part, glycidyl methacrylate 10 part and 2-hydro ethyl methacrylate 5 part and mixed to fully. This mixed solution was filled in template which is formed with gasket which consists of glass sheet and ethylene-vinyl acetate copolymer, cast polymerization was done. 18-hour you applied polymerization to 30℃ to 90

温度を上げていき、90℃で2時間保持した。重合終了後、重合体を鋳型のガラス型から取り外した。

【0118】得られた重合体(厚み2mm)に、浜松ホトニクス製のキセノンランプLE-2480(300W)SHL-100をエアロマスフィルター(コーニング社製)を介して20℃±1℃、重合体表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm<sup>2</sup>、245nm=24μW/cm<sup>2</sup>で120秒間照射して発色させ、各種フォトクロミック特性を、以下に示す方法に従って測定した。

【0119】最大吸収波長(λ<sub>max</sub>):(株)大塚電子工業製の分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000)によりこの重合体の発色後のλ<sub>max</sub>を求めた。

【0120】初期着色(-)=ε(0)

・ε(0):光を照射したときの最大吸収波長と同じ波長での未照射状態の重合体の吸光度。

【0121】発色濃度(-)=ε(120)-ε(0)

・ε(120):最大吸収波長における、この重合体の上記条件下での照射120秒間後の吸光度。

【0122】退色速度{t<sub>1/2</sub>(min.)}=120秒間照射後、この重合体の吸光度が[ε(120)-ε(0)]の1/2まで低下するのに要する時間。

【0123】劣化の促進方法として次の試験を行った。得られた重合体をスガ試験器(株)製キセノンウェザーメーターX25により200時間促進劣化させた。劣化前後のフォトクロミック性の評価方法としては、前受注の発色濃度の評価を劣化の前後で行い、初期の発色濃度(A<sub>0</sub>)および促進実験200時間後の発色濃度(A<sub>200</sub>)を測定し、耐久性を下記のように表した。

【0124】耐久性(%)=(A<sub>0</sub>/A<sub>200</sub>)×100

さらに、劣化前後での発色前の着色度を、スガ試験機(株)製の色差計(SM-4)で色差を測定し、劣化前の着色度をYI(0)、劣化後の着色度をYI(200)で、そして劣化に伴う着色変化度をΔYIで表し、劣化時の着色とした。

℃ making use of air furnace, increased temperature gradually, 2 hours kept with the 90 °C. After polymerization termination, polymer was removed from glass type of template.

【0118】In polymer (thickness 2 mm) which it acquires, xenon lamp L-2480(300W)SHL-100 of Hamamatsu Photonics K.K. (DB 69-058-7670) make through the air mass filter (Corning supplied), 120 second irradiating with beam intensity 365 nm = 2.4 mW/cm<sup>2</sup>, 245 nm = 24 μW/cm<sup>2</sup> with the 20 °C ± 1 °C and polymer surface, coloring, following to method which shows the various photochromicity characteristic, below, it measured.

【0119】max after coloring this polymer was sought with spectrophotometer (Instantaneous multi channel photodetector MCP D1000) of maximum absorption wavelength (λ<sub>max</sub>): Ltd. Otsuka Denshi K.K. (DB 70-451-5253) industry make.

【0120】early discoloration (-) = (0)

\* (0): When irradiating light, absorbance of polymer of non radiation state with the same wavelength as maximum absorption wavelength.

【0121】coloration density (-) = (120) - (0)

\* (120): In maximum absorption wavelength, absorbance after lighting 120 second under the above-mentioned condition of this polymer.

【0122】After fading rate (t<sub>1/2</sub>(min.)) = 120 second irradiating, time when it requires in order for absorbance of this polymer ((120) - (0)) to decrease to 1/2.

【0123】Following test was done as promotion method of deterioration. polymer which is acquired 200 hour accelerated degradation was done with the Suga Test Instruments Co., Ltd. make xenon weathermeter X25. As evaluation method of photochromicity of deterioration front and back, you appraised coloration density of front order, measured coloration density (A<sub>0</sub>) of the initial stage and coloration density (A<sub>200</sub>) after promotion Experiment 200 hour at front and back of deterioration, as description below you displayed durability.

【0124】durability (%) = (A<sub>0</sub>/A<sub>200</sub>) X 100

Furthermore, color before coloring at deterioration front and back, it measured chrominance with color difference meter (SM-4) of Suga Test Instruments Co., Ltd. (DB 69-070-8508) make, the color before deteriorating color after YI(0) and deterioration it displayed degree of color change which accompanies deterioration with the YI(200), and with YI,

【0125】 着色変化度 ( $\Delta YI$ ) =  $YI(200) - YI(0)$

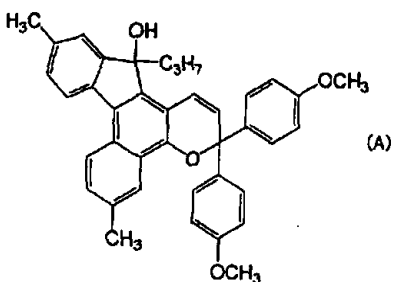
以上の結果を表3に示した。

【0126】 また、クロメン化合物として実施例2ないし8で得られた化合物を用いた以外は、上記と同様にしてフォトクロミック重合体を得、その特性を表3に示した。

【0127】 さらに、比較のために、下記式(A)、(B)

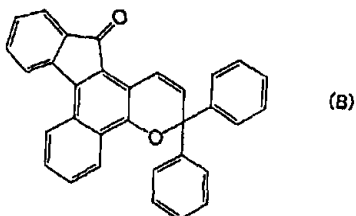
【0128】

【化28】



【0129】

【化29】



【0130】 で示される従来の化合物を用いて同様にしてフォトクロミック重合体を得た後、フォトクロミック特性を測定し、表4に示した。

【0131】

【表5】

比較例 No.	化合物 No.	$\lambda$ max (nm)	初期着色 $\epsilon(0)$	褪色濃度 $\epsilon(120) - \epsilon(0)$	褪色速度 $\tau 1/2(\text{min})$	耐久性	
						$\Delta YI$	残存率(%)
1	(A)	440	0.03	0.10	10.0	8	73
		570	0.03	0.5	10		73
2	(B)	425	0.05	0.20	15.0	15	70
		536	0.03	0.3	15		70

ISTA's Paterra(trn), Version 1.5 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

colored when deteriorating.

[0125] Degree of color change ( $YI$ ) =  $YI(200) - YI(0)$

Result above was shown in Table 3.

[0126] In addition, other than using compound which is acquired with the Working Example 2 or 8 as chromene compound, photochromicity polymer was obtained to similar to description above, characteristic was shown in Table 3.

[0127] Furthermore, for comparing, below-mentioned Formula (A), (B)

[0128]

[Chemical Formula 28]

[0129]

[Chemical Formula 29]

[0130] So making use of conventional compound which is shown after acquiring photochromicity polymer to similar, it measured photochromicity characteristic, showed in Table 4.

[0131]

[Table 5]

【0132】本発明のクロメン化合物を用いた実施例9～16では、フォトクロミック重合体は、比較例1、2に比べて退色速度、劣化時の着色およびフォトクロミック性の耐久性の3つの効果すべてにおいて優れている。

【0133】

【発明の効果】本発明のクロメン化合物は、溶液中または高分子固体マトリックス中で、速い退色速度を示し且つ劣化時の着色が少なくフォトクロミック性の耐久性がよい。例えば、本発明のクロメン化合物を用いたフォトクロミックレンズは、屋外から室内に戻った時にすばやく元の色調に戻り、さらに長時間使用したときでも劣化に伴う着色は少なく良好な耐久性を示す。

[0132] In Working Example 9 to 16 which uses chromene compound of this invention, as for photochromicity polymer, it is superior 3 effect of durability of coloration and photochromicity at the time of fading rate and deterioration in entirety in comparison with the Comparative Example 1, 2.

[0133]

[Effects of the Invention] As for chromene compound of this invention, in solution or in polymer solid matrix, fast fading rate coloration when showing and deteriorating to be little durability of photochromicity is good. photochromicity lens which uses chromene compound of for example this invention, when returning to the interior from outdoors, returns to original color quickly, when furthermore the long term use doing even, as for coloration which accompanies deterioration shows satisfactory durability little.